

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP8059732

Publication date: 1996-03-05

Inventor: URATA HISAO; AOSHIMA NORIYUKI; OSHIKI TOSHIYUKI; TAKAHARA JUN; IWADE SHINJI; NANBA YOSHIKI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- International: C08F4/69; C07C2/08; C07C11/107; C08F4/42; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00

- European:

Application number: JP19950068623 19950301

Priority number(s): JP19950068623 19950301; JP19940135728 19940617

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8059732

PURPOSE: To obtain the subject polymer in high yield and high selectivity by using a catalytic system composed of a combination of a chromium compound, an acid amide or an imide compound and a metal alkyl compound. **CONSTITUTION:** This method for producing α-olefin oligomer, especially composed mainly of ethylene to 1-hexene is to use a catalyst system comprising a combination of (A) a chromium compound such as chromium (IV) t-butoxide, chromium (III) acetylacetone or β-diketonate salt of chromium, (B) an acid amide or an imide compound of the formula (M1 is H or a metal of IA, IIA, IB and IIIB of the periodic table; R<1> and R<2> are each H, a 1-30C alkyl, an alkenyl, etc., or R<1> and R<2> together form a ring) and a metal alkyl compound such as an alkylaluminum compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59732

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/69
10/00

識別記号

M F E
M F G

序内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平7-68623

(22)出願日 平成7年(1995)3月1日

(31)優先権主張番号 特願平6-135728

(32)優先日 平6(1994)6月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005988

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 清田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 押木 俊之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 敦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフイン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】煩雑な操作なしで工業的有利に1-ヘキセン等の α -オレフイン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる α -オレフイン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせからなる触媒系を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項2】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【化1】



(一般式(1)中、 M^1 は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^1 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 R^2 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、アルシル基(=O) R^3 (R^3 は R^1 と同じ定義であり、 R^1 と異なっていてもよい)を表し、 R^1 と R^2 は環を形成してもよい。)

【請求項3】 イミド化合物として、一般式(1)中の R^2 がアルシル基(=O) R^3 であり、 R^1 と R^3 が環を形成しているイミド化合物を用いる請求項2に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項4】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(2)で表される化合物である請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【化2】



(一般式(2)中、 M^2 及び M^3 は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^4 及び R^5 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 R^4 と R^5 は環を形成していくよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルケン基を表す。)

 R^{16}OH

(一般式(6)中、 R^{16} は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、ハロゲン化アルキル基、アルシル基(=O) R^{17} (R^{17} は R^1 と同じ定義であり、 R^1 と異

* 【請求項5】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(3)で表されるスルホニアミド又はスルホニミドである請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【化3】



(一般式(3)中、 M^4 は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^6 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 R^7 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、 SO_2R^8 基(R^8 は R^1 と同じ定義であり、 R^1 と異なっていてもよい)を表し、 R^4 と R^7 は環を形成してもよい。)

【請求項6】 ハロゲン含有化合物の存在下に反応を行う請求項1～5の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項7】 下記一般式(4)又は(5)で表される化合物の存在下に反応を行う請求項1～5の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【化4】



(一般式(4)及び(5)中、 M^5 及び M^6 は、周期律表のIIIB、I V B、V B、VI B族から選ばれる金属元素であり、 R^9 ～ R^{15} は、有機基、無機基または陰性原子を表し、 $[\text{L}]^+$ は、周期律表のIA、VIIA、VIII、IB及びIIIB～VI B族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。)

【請求項8】 下記一般式(6)で表される化合物の存在下に反応を行う請求項1～5の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【化5】

 $\cdots (6)$

なっていてもよい)、または、 R^{18}SO_2 基(R^{18} は R^{16} と同じ定義であり、 R^{16} と異なっていてもよい)を表す。)

【請求項9】 α -オレフインがエチレンであり、 α -オレフイン低重合体が主として1-ヘキセンである請求

項1～8の何れかに記載のα-オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、α-オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体としたα-オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利なα-オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等のα-オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合せから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はリース酸を主め反応させて得られた触媒を使用してα-オレフィンを三量化する方法が記載されている。さらに、南アフリカ特許ZA93/0350号公報には、クロム化合物、ビロール含有化合物および金属アルキル化合物を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒系を使用して、α-オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0004】一方、先に本発明者らは、特願平4-247811号において、クロム-ビロリル結合を持つクロム含有化合物、α-オレフィン及びアルキルアルミニウムの接触方法を規定することにより、α-オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。この方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを驚異的な高活性で得ることが出来る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。しかも、特開平3-128904号公報に記載の方法は、α-オレフィンの低重合プロセスの他に、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物を触媒として使用するため、クロム塩と高価なビロール又は2, 5-ジメチルビロールから得られる金属ビロライドとの反応工程および得られたクロム含有化合物の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、触媒製造プロセスを含

めた全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。さらに、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物は、空気や湿度に対して極めて不安定な物質であるため、その取扱が容易ではないという欠点もある。

【0006】また、南アフリカ特許ZA93/0350号公報に記載された方法は、上記と同様に、高価なビロール又は2, 5-ジメチルビロールを使用した触媒の前調製工程、および、触媒の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。

【0007】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、煩雑な操作なしで工業的有利に1-ヘキセン等のα-オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来るα-オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく観察検討を進めた結果、特定のクロム系触媒を使用するならば、α-オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が、高活性に進行して高純度1-ヘキセンが生成するとの見を得た。本発明は、斯かる知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用したα-オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とするα-オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物（a）、酸アミド又はイミド化合物（b）及び金属アルキル化合物（c）の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0010】本発明で使用的クロム化合物は、一般式CrX_nで表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっていてよい。クロムの偏数は0～6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0011】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、B-ケートカルボキシル基、β-ケートエスチル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などなどが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハログン等が挙げられる。

【0012】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、ムクモハグロ登場物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブロトキンド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキササルホノラセチルアセトナート、クロム(III)(2,2',6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオニオート)、Cr($\text{PhCOCH}_2\text{COPh}$)、(但し、ここでPhはフェニル基を示す)、クロム(II)アセテート、クロム(II)アセトナート、クロム(III)2-エチルヘキサエトナート、クロム(III)ベンゾエトナート、クロム(II)ナフテネート、Cr($\text{CH}_3\text{COCHCOOCOCH}_3$)、塩化第一クロム、臭化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0013】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0014】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトニン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセタノール等が挙げられる。

【0016】 リン含有化合物としては、ヘキサメチルフルオスマロアミド、ヘキサメチルフルオスマロアスチアミド、トリエチルフルオスマイト、トリブチルフルオスマイキンオキド、トリエチルフルオスマント等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルフルオキシド、テトラブランジルフルオファン、オキソフラン、 γ -メチル- γ -ブリノフラン等が例示される。

エント、アントラゼン等が知られる。
[0017] 从って、クロム化合物と電子供与体から成る
錯体例としては、ハログン化クロムのエーテル錯体、
エスチル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコー-
ル錯体、アミン錯体、ニトロル錯体、ホスフィン錯体、
オキソエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、
 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、
 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot$
 $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ 、
 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ 等である。

$H(C_6H_5)CH_2OH$, $CrCl_3 \cdot 3\text{pyridine}$, $CrCl_3 \cdot 2(H_2NHNH_2)$,
 $[CrCl_3 \cdot 3CH_3CN] \cdot CH_2CN$, $CrCl_3 \cdot 3PPh_3$, $CrCl_3 \cdot 2THF$, $CrCl_3 \cdot 2\text{pyridine}$, $CrCl_3 \cdot 2(C_6H_5NH_2H)$, $CrCl_3 \cdot 2CH_3CN$, $CrCl_3 \cdot 2[Ph_3P]$ 等が知られる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの β -ジットナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエスチルのアミニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロベンタジエンリル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロベンタジエンリル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、Cr(CO)₆、(C₆H₅)₂Cr(CO)₄、(CO)₅Cr(=CCH₃)(OCH₃)₂、(CO)₅Cr=C(CH₃)₂(OCH₃)₂、CpCrCl₂（ここでCpはシクロベンタジエンリル基を示す。）、(Cp*)₂CrCl₂CH₃（ここでCp*はペンタメチルシクロベンタジエンリル基を示す。）、(CH₃)₂Cr(C₆H₅)₂等が例示される。

[0019] クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持せずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行なふとともに高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持せずに使用する場合は、複数の操作を行なう担持への担持を省略でき、しかも、担体の使用による總触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0020】本発明で使用する酸アミド又はイミド化合物は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物などである。

1002



• • • (1)

【0022】一般式(1)中、M¹は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有しているてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有しているてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基C₁～C₆

(=O) R^3 (R^3 は R^1 と同じ定義であり、 R^1 と異なっていてもよい)

[0023]

[化7]



【0024】一般式(2)中、M² 及びM³は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R' 及びR¹は、水素原子、原素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁴とR⁵は環を形成していくともなく、Aは不饱和結合を含んでいてもよいアルケン基を表す。

【0025】一般式(1)又は一般式(2)で表される
酰アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサンアミド、スクシニアミド、マレアミド、N-メチルペニチアミド、イミグノールー2-カルボキシアミド、ジ-2-テノイルアミン、 β -ラクタム、 δ -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、および、これらと周期律表のI A、II AまたはIII B族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1、2-シクロヘキサンジカルボキシimid、スクシニドimid、フタルイimid、マレイimid、2、4、6-ビペリジントリオン、ペルヒドロアゼン-2、10-ジオン、および、これらと周期律表のI A、II A、I BまたはIII B族の金属との塩が挙げられる。

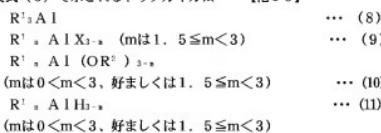
[0026]

【化8】



【0032】一般式(7)中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常 1～15、好ましくは 1～8 の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっていてもよく、X はハロゲン原子を表し、m は $0 \leq m < 3$ 、n は $0 \leq n < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であつて、しかも $m+n+p+q = 2$ の整数を表す。

【0033】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(8)で示されるトリアルキルアルミニウム



【0035】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアル

*【0027】一般式(3)中、M⁴は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁴は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基。または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基。または、SO₂R⁸基。
 10 (R⁸はR⁵と同じ定義であり、R⁶と異なっていてもよい)を表し、R⁷とR⁸は添え形成してよい。

【0028】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタヌルスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、およびこれらと同様構造のIA、IIA、IBまたはIIB族の金属との複数が挙げられる。

【0029】上記の酸アミド又はイミド化合物の中、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中のR²がアシル基C(=O)R³を表し、R¹とR³が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0030】本発明において、金属アルキル化合物としては、 L_1 、 Mg 、 B 、 Zn 、 A_1 等の金属アルキル化合物で、例えば、チルリチウム、エチルマグネシウムブロミド、トリエチルボラン、ジエチル亜鉛、または、アルキルアルミニウム化合物が挙げられる。これらの中では、一般式(7)で示されるアルキルアルミニウム化合物が適宜に使用される。

[0031]

80 【化9】

... (7)

※アルミニウム化合物、一般式(9)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(10)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(11)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中のR¹、XおよびR²の意義は前記と同じである。

[0034]

[410]

102

9

ド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中では、ポリマーの副生が少ないと看立てトリアルキルアルミニウム又はトリアルキルアルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウムとの混合物が特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0036】本発明においては、上記のクロム化合物(a)、酸アミド又はイミド化合物(b)及び金属アルキル化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用して α -オレフイン低重合反応を行うが、反応系に特定の第4成分を存在させるならば、触媒活性および三量体の選択率が更に向上的で好ましい。斯かる第4成分としては、ハロゲン含有化合物、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物、または、下記一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

*【化11】



【0038】一般式(4)及び(5)中、 M^5 及び M^6 は、周期律表のIII B、IV B、V B、VI B族から選ばれる金属元素であり、 R^9 ～ R^{13} は、有機基、無機基または陰性原子を表し、 $[L]^+$ は、周期律表のIA、VIIA、VIIIA、VIIIB及びVIB族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。

【0039】

【化12】

... (6)

【0040】一般式(6)中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基置換基を有しているもの又はアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、ハロゲン化アルキル基、アシル基C(=O)R²(R²はR¹と同じ定義であり、R¹と異なっていてもよい)、または、R¹SO₂基(R¹はR²と同じ定義であり、R¹と異なっていてもよい)を表す。

【0041】第4成分として用いるハロゲン含有化合物は、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよい。中でも、周期律表のI IA、I I IB、I VA、I VB、V B、VI B族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好ましく、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の何れでもよいが、好ましくは、塩素、臭素である。また、前記したアルミニウム化合物は、ハロゲンを含有している化合物であってよい。

【0042】ハロゲン含有化合物としては、金属ハロゲン化合物やハロゲン化炭化水素が挙げられ、金属ハロゲン化合物には無機金属ハロゲン化合物や有機金属ハロゲン化合物が挙げられ、また、ハロゲン化炭化水素には、錯状ハロゲン化炭化水素、環状炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素等があげられる。

【0043】ハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンシウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニアム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセキクロリド、エチアルアルミニウムジクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テタクロロエタン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサクロロベンゼン、1、3、5トリクロロベンゼン、トリクロロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化ス

ズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジブロミド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリエチルアリキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウム、四塩化炭素、プロモホルム、ジブロメタン、ベンチルブロミド、プロモベンゼン、ヨードメタン、四塩化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム、スズトリフルオロメタンスルホネット、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネット、t-ブチルジメチルトリフルオロメタンスルホネット等が挙げられる。これらのの中では、液状の化合物は溶媒として使用してもよく、また、これらは、單独で使用する他、2種類以下の混合物として使用することも出来る。

【0044】第4成分として使用される一般式(4)又は(5)で表される化合物は、非配位性のルイス酸を含む化合物を意味し、以下「化合物(A)又は(B)」を以て表すこととする。一般式中、 M^5 及び M^6 は、周期律表のI IA族、I IB族、V B族およびVI B族から選ばれる元素であり、 M^5 及び M^6 としては、特に、B、A 1、I n等が適宜に使用される。

【0045】 R^9 ～ R^{13} は、有機基、無機基または陰性原子であり、水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のアリルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシアリール基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシアリール基、有機マタロイド基またはハロゲン原子などから選ばれ、その2つ以上が互いに結合して環を形成してよい。

【0046】 R^9 ～ R^{13} としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ビロリル基、2、5-

ジメチルビロリ基、メトキシ基、エトキシ基、イソブロボキシ基、n-ブтокシ基、t-ブートキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-t-ブチルフェノキシ基、ナフチルフェノキシ基、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、n-ブチル基、n-オクチル基、フェニル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トトリメチルフェニル基、2, 3, 4-トトリメチルフェニル基、3-ト-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニル基、ベンジル基、p-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ベンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トトリフルオロフェニル基、ベンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4, 6-トトリメトキシフェニル基、2, 3, 4-トトリメトキシフェニル基、3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2-トトリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トトリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(2, 2, 2-トトリフルオロ-1-(2, 2, 2-トトリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシアルモン基、ベンタフルオロテルオキシ基、F、C₁、B_r、I等が挙げられる。

【0047】一般式(4)中、[L]は、周期律表のIA族、VIIA族、VIIIB族、VIIIB族およびVIIIB族から選ばれる元素を含むカチオンを示す。Lは、M⁺、M⁰ R²¹ R²²、E¹ R²³ R²⁴ R²⁵又はE² R²⁶ R²⁷ R²⁸ R²⁹で表されるものであり、M⁰は、周期律表のI族、IB族およびIIIB族から選ばれる元素、M⁺は、VIIA族およびVIIIB族から選ばれる元素、E¹は、炭素原子、酸素原子または硫黄原子、E²は、窒素原子またはリン原子を示す。M⁰としては、特に、Li、Na、K、Ag等、M⁺としては、特に、Mn、Fe、Co、Niが好適である。

【0048】R²¹及びR²²は、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基から選ばれる置換基であり、互いに結合して環を形成していくもの。R²¹及びR²²の置換シクロペンタジエニル基の置換基は、通常、炭素数が1~6

のアルキル基であり、置換基の数は1~5の整数である。R²³及びR²⁴の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0049】R²³~R²⁹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基または有機メタロイド基から選ばれ、具体的には、水素、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、n-ブチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2-トトリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トトリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(2, 2, 2-トトリフルオロ-1-(2, 2, 2-トトリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシアルモン基、ベンタフルオロテルオキシ基、F、C₁、B_r、I等が挙げられる。

【0050】化合物(A)又は(B)の中では、M⁰又はM⁺がホウ素である化合物が特に好適し、化合物(A)の中では、具体的には、下記の化合物が特に好適。

【0051】LがM⁰の化合物としては、テトラフェニルボレート銀、テトラフェニルボレートナトリウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート銀、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートリチウム、テトラキス(ベンタフルオロルオキシ)ボレート銀、テトラフルオロヒ素酸銀、テトラフルオロアンチモン酸銀等が好適である。

【0052】LがM⁰ R²¹ R²²の化合物としては、テトラフェニルボレートフエロセニウム、テトラフェニルボレートマンガン(テトラフェニルボルフィリン)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートフエロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートホルミルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートデカメチルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートアセチルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートホルミルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートシナフロセニウム等が好適である。

【0053】LがE¹ R²³ R²⁴ R²⁵の化合物としては、テトラフェニルボレートトリチル、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートトリチル、テトラフェニルボレートメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートベンジルジメチルスルホニウム等が好適である。

【0054】LがE² R²⁶ R²⁷ R²⁸ R²⁹の化合物としては、テトラフェニルボレートアンモニウム、テトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフェニ

成る触媒系を使用して溶液中に α -オレフィンの重合を行なう。各触媒成分と α -オレフィンとの接触態様は、特には規定されないが、次のような接触態様が好ましい。

【0058】1) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

2) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

3) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

4) クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

5) 金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

6) 酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

7) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

8) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および α -オレフィンをそれぞれ同時に反応器に導入する方法。

【0059】また、溶媒中に各成分を独立に又は予め適宜混合した混合物を供給して反応を行ってもよい。例えば、次の態様が挙げられる。

【0060】1) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキルおよび α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

2) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物と金属アルキルの混合物および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

3) 溶媒中にクロム化合物と酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル及び α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

【0061】また、ハロゲン含有化合物や一般式(4)～(6)で表される化合物などを第4成分と表現した場合は、各触媒成分と α -オレフィンとの次の様な接触態様が例示される。

【0062】1) 酸アミド又はイミド化合物、第4成分および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

2) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分およびクロム化合物を導入する方法。

3) クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

4) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

5) クロム化合物、第4成分および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

10 6) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

7) クロム化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

8) クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

9) 金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

10 10) 金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

11) 酸アミド又はイミド化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

12) 酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

13) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

14) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィンおよび第4成分を導入する方法。

15) 第4成分を含む溶液中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および α -オレフィンを導入する方法。

16) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物、第4成分および α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法。

【0063】そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。2種以上の金属アルキル化合物の混合物を使用する場合や2種以上の溶液を混合して使用する場合は、その混合される各々の成分は、予め混合されていてもよいが、必ずしもその必要はなく、別々に反応器に導入することも可能である。

【0064】また、溶媒中に各成分を独立に又は予め適宜混合した混合物を供給して反応を行ってもよい。例え

ば、次の様な態様が挙げられる。

【0065】1) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

2) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物と金属アルキルの混合物、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

3) 溶媒中にクロム化合物と酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

4) 溶媒中にクロム化合物と第4成分の混合物、酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル及び α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

5) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキルと第4成分の混合物および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

【0066】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2~3個の選択または非選択の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキサン、1-オクタン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキサンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0067】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ベンゼン、3-メチルブタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2、2、4-トリメチルペタノン、デカリニ等の炭素数1~20の頸状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシリソ、エチルベンゼン、メチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0068】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主成分以外の α -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4~30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。

【0069】特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の脂族飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの耐生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0070】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常1.0×10⁻⁷~0.5mol、好ましくは1.0×10⁻⁶~0.2mol、更に好ましくは1.0×10⁻⁵~0.05molの範囲とされる。一方、金属アルキル化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常5mmol以上である。

が、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1mol以上とするのがよい。そして、上限は、通常1.0×10⁻⁴molである。また、酸アミド及びイミド化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1.000mol、更に好ましくは0.01~1.00molの範囲とされる。また、第4成分として使用されるハロゲン含有化合物および前記一般式(4)~(6)で表される化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.01mol以上である。そして、その上限は、特に制限されないが、通常1.0×10⁻⁴molである。

【0071】本発明においては、クロム化合物(a)、酸アミド又はイミド化合物(b)及び金属アルキル化合物(c)、び第4成分として使用されるハロゲン含有化合物および前記一般式(4)~(6)で表される化合物(d)のモル比(a):(b):(c):(d)は1:0.1~1.0:1~1.0:0.1~2.0が好ましく、1:1~5:5~50:1~10が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 α -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキサンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキサン中の1-ヘキサンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0072】反応温度は、通常0~250°C、好ましくは0~150°C、更に好ましくは20~130°Cである。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm²の範囲から選択し得るが、通常は、1.0kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよい。そして、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。また、水素の共存により、副生するポリマーの性状や着色性の少ない紺状となる効果も得られる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常0.1~1.00kg/cm²、好ましくは1.0~80kg/cm²の範囲とされる。

【0073】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われ、回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキサンを工業的有利に製造することが出来る。そして、公知の重合触媒を使用した重合反応により、本発明の製造方法で得られた1-ヘキサンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更

19 【0075】実施例1

に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、反応条件は、表2~7にまとめて示した。また、反応結果は、表8~18にまとめた示した。反応時間は、全て0.5時間とした。

【0076】実施例1
120℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空空室を置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒成分フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(120ml)、マレイミド(0.156mmol)のn-ヘプタン溶液およびトリエチルアルミニウム(0.779mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ内に仕込み、一方、触媒成分フィード管にクロム(111)2-エチルヘキサノエート(25mg、0.052mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は5mlであった。この時点では、クロム化合物とトリエチルアルミニウムは接触していない。

【0076】先ず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒成分フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ内に導きされエチレンの低重合が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm²Gになるまで導入し、以後、全圧を35kg/cm²Gに、反応温度を80℃に維持した。0.5時間後、オートクレーブ中にエタノール注入して反応を停止した。オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、漏過機によつて反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフイン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによるα-オレフイン低重合体の組成分析を行つた。

【0077】実施例2

実施例1において、溶媒量と触媒成分仕込量を変更した。すなわち、シクロヘキサン(48ml)、マレイミド(0.062mmol)トリエチルアルミニウム(0.311mmol)、クロム(111)2-エチルヘキサノエート(10mg、0.021mmol)、n-ヘプタン(2ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0078】実施例3

実施例1において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液およびクロム(111)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ内に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に仕込んだ他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0079】実施例4

実施例2において、トリエチルアルミニウム(0.311mmol)のn-ヘプタン溶液の代わりに、トリエチ

ルアルミニウム(0.311mmol)のn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリド(0.042mmol)のn-ヘプタン溶液を使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行つた。

【0080】実施例5

実施例1において、マレイミドの代わりに、3-メチルマレイミドを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0081】実施例6

実施例1において、マレイミドの代わりに、3、4-ジメチルマレイミドを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0082】実施例7

実施例2において、マレイミドの代わりに3、4-ジクロロマレイミドを使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行つた。

【0083】実施例8

実施例1において、マレイミドの代わりに、マレイミド銀塩を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0084】実施例9

実施例3において、マレイミドの代わりに、マレイミド銀塩を使用した他は、実施例3記載の方法で反応を行つた。

【0085】実施例10

実施例4において、マレイミドの代わりに、3、4-ジメチルマレイミドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0086】実施例11

実施例4において、マレイミドの代わりに、3、4-ジクロロマレイミドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0087】実施例12

実施例1において、シクロヘキサン(55ml)、マレイミド(0.078mmol)、トリアルキルアルミニウム(0.390mmol)、クロム(111)2-エチルヘキサノエート(12.5mg、0.026mmol)、n-ヘプタン(5ml)を使用し、トリアルキルアルミニウムとしてトリイソブチルアルミニウムを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0088】実施例13

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジエチルアルミニウムクロリドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0089】実施例14

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、セスキアルミニウムクロリドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0090】実施例15

実施例2において、シクロヘキサンの代わりに、ヘpta

21

ンを使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行つた。

【0091】実施例16

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びトルエン(2,5ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0092】実施例17

実施例4において、シクロヘキサン(48ml)の代わりに、シクロヘキサン(48ml)及びトルエン(1ml)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0093】実施例18

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びクロロホルム(0.5ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0094】実施例19

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びジクロロメタン(0.3ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0095】実施例20

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びジクロロメタン(1.55ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0096】実施例21

実施例1において触媒成分仕込量を変更した。すなわち、マレイミド(0.039mmol)、トリエチアルミニウム(0.195mmol)、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(6.3mg、0.013mmol)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0097】実施例22

実施例4において溶媒量と触媒仕込量を変更した。すなわち、シクロヘキサン(120ml)、マレイミド(0.156mmol)、トリエチアルミニウム(0.779mmol)、エチアルミニウムジクロリド(0.104mmol)、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(2.5mg、0.0052mmol)、n-ヘプタン(5ml)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0098】実施例23

実施例1において、トリエチアルミニウムの仕込量を3.11mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0099】実施例24

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの仕込量を0.073mmolに変更した他は、実施例4記

22

載の方法で反応を行つた。

【0100】実施例25

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの仕込量を0.208mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0101】実施例26

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの仕込量を0.126mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0102】実施例27

実施例4において、トリエチアルミニウムの仕込量を0.934mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0103】実施例28

実施例4において、触媒仕込量を変更した。すなわち、マレイミド(0.108mmol)、トリエチアルミニウム(0.42mmol)、エチアルミニウムジクロリド(0.062mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行つた。

【0104】実施例29

実施例1において、マレイミドの仕込量を0.052mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0105】実施例30

実施例1において、マレイミドの仕込量を0.260mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0106】実施例31

実施例1において、エチレン導入時のオートクレーブの温度および反応温度を115℃に変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0107】実施例32

実施例3において、エチレン導入時のオートクレーブの温度および反応温度を115℃に変更する他は、実施例3記載の方法で反応を行つた。

【0108】実施例33

実施例2において、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(25mg、0.052mmol)を使用し、エチレン導入時のオートクレーブの温度と反応温度を50℃に変更し、反応時の圧力を20kg/cm²Gに変更する他は、実施例2記載の方法で反応を行つた。

【0109】実施例34

実施例1において、反応時の全圧を60kg/cm²Gに変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0110】実施例35

実施例1において、反応時の全圧を20kg/cm²Gに変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行つた。

【0111】実施例36

実施例1と同様にして、マレイミド、トエチアルミニ

23

ウム、クロム(II)（2-エチルヘサノエート）をオートクレーブに仕込んだ。水素を3.5kg/cm²導入し、オートクレーブを80℃に加熱した。80℃でエチレンを触媒成分フィード管より全圧が3.8、5kg/cm²Gになるまで導入し、以後、80℃、38.5kg/cm²Gを維持して反応を行った。

【0112】実施例37

実施例36において、水素の仕込み圧を7kg/cm²、反応時の全圧を4.2kg/cm²Gに変更する他は、実施例36記載の方法で反応を行った。

【0113】実施例38

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、四塩化スズ（0.032mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0114】実施例39

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジクロリド（0.063mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0115】実施例40

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジプロミド（0.084mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0116】実施例41

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジプロミド（0.021mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0117】実施例42

実施例33において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、四塩化炭素（0.104mmol）を使用し、反応温度を80℃とした他は、実施例33記載の方法で反応を行った。

【0118】実施例43

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、テトラクロロエタン（0.062mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0119】実施例44

実施例4において、四塩化炭素の代わりに、ジクロロメタン（2.3、4mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0120】実施例45

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、四臭化炭素（0.084mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0121】実施例46

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブロモタン（0.084mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

24

【0122】実施例47

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ベンチルプロミド（0.084mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

25

【0123】実施例48

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジクロリド（0.084mmol）及びジブチルチジプロミド（0.021mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0124】実施例49

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジクロリド（0.062mmol）及びジブチルチジプロミド（0.010mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0125】実施例50

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチジクロリド（0.062mmol）及びジブチルチジプロミド（0.002mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0126】実施例51

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、ジエチルアルミニウムクロリド（0.168mmol）及び四塩化炭素（0.042mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0127】実施例52

実施例4において、四塩化炭素の代わりに、t-ブチルジメチルシリルトリフラート（0.26mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0128】実施例53

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、トリスペクタルオフエニルボラン（0.042mmol）を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0129】実施例54

実施例4において、エチアルミニウムジクロリドの代わりに、別容器にてt-ヘプタン中でトリフルオロメタヌルホン酸（0.126mmol）とトリフォルアルミニウム（0.125mmol）を混合して反応させた溶液を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0130】実施例55

実施例54において、別容器で混合して反応させる触媒成分の仕込量をトリフルオロメタヌルホン酸（0.415mmol）、トリエチルアルミニウム（0.411mmol）に変更した他は、実施例54記載の方法で反応した。

26

【0131】実施例56

実施例54において、別容器で混合して反応させる触媒成分の仕込量をトリフルオロメタンスルホン酸(1.246mmol)、トリエチルアルミニウム(0.411mmol)に変更した他は、実施例54記載の方法で反応した。

【0132】実施例57

実施例54において、トリフルオロメタンスルホン酸の代わりに、エタノールを使用した他は、実施例54記載の方法で反応を行った。

【0133】実施例58

実施例42において、四塩化炭素の代わりに、ビストリフルオロメチルメタノール(0.104mmol)を使用した他は、実施例42記載の方法で反応を行った。

【0134】実施例59

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、2,5-ジエトキシ-2-ブチルフェノール(0.104mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0135】実施例60

実施例2において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、マレイミドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0136】実施例61

実施例2において、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、および、マレイミドのn-ヘプタン溶液の全てをオートクレーブ胴側に仕込んだ他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0137】実施例62

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0138】実施例63

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、および、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、および、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0139】実施例64

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0140】実施例65

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、マレイミドのn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0141】実施例66

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液、および、マレイミドのn-ヘプタン溶液の全てをオートクレーブ胴側に仕込んだ他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0142】表2～7中、溶媒種類の記号A～Iは次の表1に示す溶媒を表す(CHX：シクロヘキサン、H P：n-ヘプタン、TL：トルエン)。

【0143】

【表1】

A : CHX (120ml) + HP (5ml)

B : CHX (48ml) + HP (2ml)

C : HP

D : CHX (55ml) + HP (5ml)

E : CHX (120ml) + HP (5ml) + TL (2.5ml)

F : CHX (48ml) + HP (2ml) + TL (1ml)

G : CHX (120ml) + HP (5ml) + CHCl₂ (0.5ml)

H : CHX (120ml) + HP (5ml) + CH₂Cl₂ (0.30ml)

I : CHX (120ml) + HP (5ml) + CH₂Cl₂ (1.55ml)

【0144】また、表2～7中の「Cr (2EHA)₂」はクロム(III) 2-エチルヘキサノエート、「Et₂Al」はトリエチルアルミニウムを表し、表8～18中の「HX」は1-hexeneを表す。

【0145】また、表2～7中の接触方法の各記号は次の態様を表す。

a) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物（及び第4成分）を含む溶液中にα-オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

b) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中にα-オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

c) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中にα-オレフィンを導入する方法。

d) クロム化合物、金属アルキル及び酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中にα-オレフィンを導入する方法。

e) クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド*

*化合物を含む溶液中にα-オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

f) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中にα-オレフィン、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

g) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中にα-オレフィン、第4成分およびクロム化合物を導入する方法。

h) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中にα-オレフィン、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

i) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中にα-オレフィンを導入する方法。

【0146】また、表8～18中の触媒効率の単位はg-α-オレフィン/1 g-クロム、触媒活性の単位はg-α-オレフィン/1 g-クロム・Hrである。

【0147】

【表2】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
溶媒種類	A	B	A	B	A	A
Cr(2EHA) ₂ (mmol)	0.052	0.021	0.052	0.021	0.052	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.156	0.062	0.156	0.062	0.156	0.156
Et ₂ Al (mmol)	0.779	0.311	0.779	0.311	0.779	0.779
第4成分種類	—	—	(1)	—	—	—
第4成分 (mmol)	—	—	—	0.042	—	—
接触方法	a	a	b	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
溶媒種類	B	A	A	B	B	D
Cr(2EHA) ₂ (mmol)	0.021	0.052	0.052	0.021	0.021	0.026
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.156	0.156	0.062	0.062	0.078
Et ₂ Al (mmol)	0.311	0.779	0.779	0.311	0.311	—
第4成分種類	—	—	—	(1)	(1)	(2)
第4成分 (mmol)	—	—	—	0.042	0.042	0.390
接触方法	a	a	b	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

(注) (1) Et₂AlCl₂、(2) iBu₂Al

【表3】

	実施例					
	13	14	15	16	17	18
溶媒種類	B	B	C	E	F	G
Cr(2EHA) ₂ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.156

	(16)					
	30					
Et ₂ Al (nmol)	0.311	0.311	0.311	0.779	0.311	0.779
第4成分種類	(3)	(4)	—	—	(1)	—
第4成分 (nmol)	0.042	0.042	—	—	0.042	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

実施例

	19	20	21	22	23	24
溶媒種類	H	I	A	A	A	B
Cr(2EHA) ₃ (nmol)	0.052	0.052	0.013	0.0052	0.052	0.021
マレイミド類 (nmol)	0.156	0.156	0.039	0.156	0.156	0.062
Et ₂ Al (nmol)	0.779	0.779	0.389	0.779	3.110	0.311
第4成分種類	—	—	—	(1)	—	(1)
第4成分 (nmol)	—	—	—	0.104	—	0.073
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

(注) (3) : Et₂AlCl₃ (4) : Et₂Al₂Cl₃

【0149】

* * 【表4】

	実施例					
	25	26	27	28	29	30
溶媒種類	B	B	B	B	A	A
Cr(2EHA) ₃ (nmol)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.052	0.052
マレイミド類 (nmol)	0.062	0.062	0.062	0.108	0.052	0.260
Et ₂ Al (nmol)	0.311	0.311	0.934	0.420	0.779	0.779
第4成分種類	(1)	(1)	(1)	(1)	—	—
第4成分 (nmol)	0.208	0.126	0.042	0.062	—	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

実施例

	31	32	33	34	35	36
溶媒種類	A	A	A	A	A	A
Cr(2EHA) ₃ (nmol)	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052
マレイミド類 (nmol)	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
Et ₂ Al (nmol)	0.779	0.779	0.779	0.779	0.779	0.779
第4成分種類	—	—	(1)	—	—	—
第4成分 (nmol)	—	—	0.104	—	—	—
接触方法	a	b	a	a	a	a
反応温度 (℃)	115	115	50	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	60	20	38.5

【表5】

【0150】

	実施例					
	37	38	39	40	41	42
溶媒種類	A	B	B	B	B	A
Cr(2EHA) ₃ (nmol)	0.052	0.021	0.021	0.021	0.021	0.052
マレイミド類 (nmol)	0.156	0.062	0.062	0.062	0.062	0.156
Et ₂ Al (nmol)	0.779	0.311	0.311	0.311	0.311	0.779

	31					32
第4成分種類	—	(5)	(6)	(13)	(13)	(7)
第4成分 (mmol)	—	0.032	0.063	0.084	0.021	0.104
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	42	35	35	35	35	35

	実施例					
	43	44	45	46	47	48
溶媒種類	B	A	B	B	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.052	0.021	0.021	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.156	0.062	0.062	0.062	0.062
Ei:Al (mmol)	0.311	0.779	0.311	0.311	0.311	0.311
第4成分種類	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(6)
第4成分 (mmol)	0.062	23.4	0.084	0.084	0.084	0.084
第4成分種類	—	—	—	—	—	(13)
第4成分 (mmol)	—	—	—	—	—	0.021
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

(注) (5) SnCl₄、(6) Bu₂SnCl₂、(7) CCl₄、(8) Cl₂CHCHCl₂、(9) CH₂Cl₂(10) CBr₃、(11) CH₂Br₂、(12) C₆H₅Br、(13) Bu₂SnBr

* * 【表6】

[0151]

	実施例					
	49	50	51	52	53	54
溶媒種類	B	B	B	A	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.062
Ei:Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.779	0.311	0.436
第4成分種類	(6)	(6)	(3)	(14)	(15)	(16)
第4成分 (mmol)	0.062	0.062	0.168	0.260	0.042	0.126
第4成分種類	(13)	(13)	(10)	—	—	—
第4成分 (mmol)	0.010	0.002	0.042	—	—	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

	実施例					
	55	56	57	58	59	60
溶媒種類	B	B	B	A	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.062
Ei:Al (mmol)	0.722	0.722	0.436	0.779	0.311	0.311
第4成分種類	(16)	(16)	(17)	(18)	(19)	—
第4成分 (mmol)	0.415	1.246	0.126	0.104	0.104	—
接触方法	a	a	a	a	a	c
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

(注) (14) t-BuMe₂SiOSO₂CF₃、(15) B(C₆H₅)₂、(16) CF₃SO₂H、(17) C₆H₅OH(18) (CF₃)₂CHOH、(19) 2,6-(t-Bu)₂C₆H₃OH

【表7】

[0152]

実施例

	61	62	63	64	65	66
溶媒種類	B	B	B	B	B	B
Cr(2EHA) : (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062
Et ₂ Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.311	0.311	0.311
第4成分種類	—	①	①	①	①	①
第4成分 (mmol)	—	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
接触方法	d	e	f	g	h	i
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン压 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

【0153】

* * 【表8】

実施例

	1	2	3	4	5	6
<生成物量(g)>	7.31	3.11	18.7	25.7	4.93	9.46
<組成分布(wt%)>						
C _t	11.0	14.6	6.1	0.3	41.7	29.2
C _s 全体	50.8	49.6	52.4	67.7	25.7	15.1
C _s 中のHX含量(wt%)	91.7	91.8	89.4	92.6	85.6	75.2
C _s	3.6	3.4	3.8	0.4	2.6	2.5
C ₁₀₋₂₀	17.7	16.6	24.8	29.6	13.6	8.9
C ₂₂₋₈₀	0.8	0.6	1.3	0.6	0.6	0.0
Wax	0.0	0.0	0.3	0.1	—	—
副生PE	16.1	15.1	11.1	1.3	15.8	44.4
<触媒効率>	292	311	747	2567	197	378
<触媒活性>	5420	5770	13830	47540	3650	7010

【0154】

※ ※ 【表9】

実施例

	7	8	9	10	11	12
<生成物量(g)>	5.08	3.27	1.45	3.33	4.57	8.30
<組成分布(wt%)>						
C _t	1.6	10.6	15.2	3.5	0.1	10.1
C _s 全体	18.3	56.7	45.9	35.5	19.5	55.5
C _s 中のHX含量(wt%)	90.1	92.9	90.3	79.9	89.1	85.6
C _s	0.8	4.4	4.2	1.0	—	4.8
C ₁₀₋₂₀	6.8	17.0	14.7	27.8	5.5	21.3
C ₂₂₋₈₀	0.3	0.9	0.4	0.4	0.0	1.0
Wax	0.2	0.0	—	0.0	—	0.5
副生PE	72.1	10.3	19.6	31.7	74.8	6.8
<触媒効率>	508	131	58	333	457	664
<触媒活性>	9410	2420	1070	6160	8470	12300

【0155】

【表10】

実施例

	13	14	15	16	17	18
<生成物量(g)>	15.5	34.8	2.96	4.77	4.26	3.48

	35	36
<組成分布(wt%) >		
C _t	1.5	0.2
C _s 全体	70.4	65.0
C _s 中のHGX含量(wt%)	92.2	93.1
C ₈	2.0	0.3
C ₁₀₋₂₀	23.0	33.0
C ₂₂₋₃₀	1.2	0.2
Wax	0.2	0.0
副生PE	2.2	1.2
<触媒効率>	1545	3475
<触媒活性>	28610	64360

【0156】

* * 【表11】

	実施例					
	19	20	21	22	23	24
<生成物量(g) >	11.9	9.64	4.15	20.9	3.89	41.7
<組成分布(wt%) >						
C _t	0.6	0.4	17.6	0.2	10.9	0.1
C _s 全体	64.6	48.1	51.3	74.6	58.7	68.6
C _s 中のHGX含量(wt%)	95.8	96.9	90.8	93.8	90.7	94.1
C ₈	0.4	0.5	2.9	0.3	4.8	0.3
C ₁₀₋₂₀	11.0	6.4	14.8	22.8	15.6	29.7
C ₂₂₋₃₀	0.3	0.2	1.0	0.2	0.6	0.2
Wax	—	—	—	—	—	0.0
副生PE	23.2	44.5	12.4	1.9	9.4	1.1
<触媒効率>	477	386	665	8375	156	4173
<触媒活性>	8840	7140	12310	155100	1440	77280

【0157】

※※※【表12】

	実施例					
	25	26	27	28	29	30
<生成物量(g) >	4.45	5.13	15.4	26.3	1.01	6.97
<組成分布(wt%) >						
C _t	0.3	0.3	1.4	0.1	19.0	9.5
C _s 全体	86.9	88.1	67.6	69.3	45.1	52.8
C _s 中のHGX含量(wt%)	95.1	95.2	93.3	94.2	87.2	91.5
C ₈	0.2	—	2.2	0.3	5.6	4.0
C ₁₀₋₂₀	9.3	8.8	24.3	28.6	15.3	19.7
C ₂₂₋₃₀	—	—	1.9	0.1	0.2	1.1
Wax	—	—	0.6	—	—	0.1
副生PE	3.3	2.8	2.0	1.5	14.8	12.8
<触媒効率>	445	513	1545	2626	40	279
<触媒活性>	8250	9510	26600	48630	750	5160

【0158】

【表13】

	実施例					
	31	32	33	34	35	36

	(20)					38
<生成物量(g)>	16.5	35.0	5.00	12.3	2.57	9.45
<組成分布(wt%)>						
C _t	7.9	7.3	0.8	13.9	9.7	11.2
C _s 全体	51.4	45.3	68.5	46.0	51.1	55.5
C _s 中のHX含量(wt%)	90.7	87.1	92.2	91.0	90.5	89.4
C _s	4.9	4.8	0.8	3.3	3.6	3.3
C ₁₆₋₂₀	21.6	21.3	24.3	16.7	16.1	21.6
C ₂₂₋₃₀	2.9	3.8	0.3	1.1	0.1	0.6
Wax	1.1	1.4	—	0.2	—	—
副生PE	10.2	16.0	6.8	18.7	18.8	7.8
<触媒効率>	659	1398	500	491	103	378
<触媒活性>	12210	25900	9250	9090	1900	7000

[0159]

* * 【表14】

	実施例					
	37	38	39	40	41	42
<生成物量(g)>	13.9	9.20	33.4	2.52	4.38	21.4
<組成分布(wt%)>						
C _t	8.4	0.1	0.0	0.3	0.2	0.0
C _s 全体	57.8	83.2	70.4	85.6	83.9	73.2
C _s 中のHX含量(wt%)	89.8	95.8	94.1	95.7	95.1	94.8
C _s	3.0	0.2	—	0.3	0.3	0.2
C ₁₆₋₂₀	22.5	13.4	28.7	11.1	12.1	19.6
C ₂₂₋₃₀	0.7	—	0.1	—	—	0.0
Wax	0.1	—	—	—	—	0.0
副生PE	7.6	3.1	0.8	2.8	3.4	6.8
<触媒効率>	556	920	3337	252	438	856
<触媒活性>	10290	17030	61800	4670	8120	15850

[0160]

※ ※ 【表15】

	実施例					
	43	44	45	46	47	48
<生成物量(g)>	13.3	9.64	0.86	3.43	2.98	3.10
<組成分布(wt%)>						
C _t	0.4	0.4	0.0	0.2	0.5	0.3
C _s 全体	74.9	48.1	38.7	25.6	78.4	76.1
C _s 中のHX含量(wt%)	92.7	96.9	96.9	95.4	95.4	95.7
C _s	0.5	0.5	—	0.2	0.2	0.2
C ₁₆₋₂₀	20.4	6.4	2.8	3.4	8.9	9.4
C ₂₂₋₃₀	0.3	0.2	—	0.1	—	—
Wax	0.1	—	—	—	—	—
副生PE	3.4	44.5	58.0	70.4	12.0	14.0
<触媒効率>	1326	386	86	343	298	307
<触媒活性>	24560	7140	800	6350	5520	5680

[0161]

【表16】

実施例

39	49	50	51	52	53	54
<生成物量(g)>	6.07	14.9	2.56	9.75	19.6	5.53
<組成分布(wt%)>						
C _t	0.1	1.0	0.7	10.9	1.5	6.6
C _s 全体	83.9	72.6	78.5	55.0	57.7	58.2
C _s 中のHX含量(wt%)	94.5	92.8	94.7	88.7	88.5	88.5
C _g	0.4	1.2	—	3.0	1.0	3.2
C ₁₀₋₂₀	12.2	22.5	8.1	23.2	21.1	24.4
C ₂₂₋₃₀	—	0.6	—	0.5	1.2	0.9
Wax	—	0.0	—	0.0	0.7	0.3
副生PE	3.5	2.1	12.7	7.3	16.8	6.3
<触媒効率>	607	1485	256	390	1957	553
<触媒活性>	11240	27510	4750	7220	36240	10240

[0162]

* * 【表17】

	実施例					
	55	56	57	58	59	60
<生成物量(g)>	9.02	2.46	2.60	7.11	8.09	3.21
<組成分布(wt%)>						
C _t	5.5	0.3	17.9	9.3	6.8	5.2
C _s 全体	59.1	67.1	45.7	46.8	48.4	51.9
C _s 中のHX含量(wt%)	89.9	90.4	89.6	90.6	88.6	90.7
C _g	3.3	0.6	4.9	3.5	3.7	2.7
C ₁₀₋₂₀	23.1	13.3	20.6	20.1	23.8	15.3
C ₂₂₋₃₀	1.1	—	0.9	1.1	1.3	0.9
Wax	0.1	—	0.4	0.1	0.3	0.2
副生PE	7.8	18.7	9.6	19.1	15.7	23.8
<触媒効率>	902	246	260	284	648	321
<触媒活性>	16710	4560	4820	5260	11990	5950

[0163]

※ ※ 【表18】

	実施例					
	61	62	63	64	65	66
<生成物量(g)>	3.86	24.6	12.6	10.2	3.59	3.94
<組成分布(wt%)>						
C _t	11.1	0.5	0.4	0.1	0.0	0.3
C _s 全体	50.9	63.3	70.2	68.6	82.8	87.9
C _s 中のHX含量(wt%)	91.5	91.9	91.9	92.6	94.8	95.3
C _g	3.3	0.5	0.5	1.0	0.0	0.0
C ₁₀₋₂₀	19.0	29.6	21.7	23.0	6.7	8.6
C ₂₂₋₃₀	0.7	0.4	0.8	0.4	0.0	0.0
Wax	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
副生PE	1.48	5.7	6.3	6.0	10.3	3.2
<触媒効率>	386	2458	1265	1023	359	394
<触媒活性>	7140	45510	23420	18940	6650	7300

[0164]

工業的有利に1-ヘキセン等のα-オレフインの低重合

【発明の効果】本発明の方法によれば、煩雑な操作なしで 50 物を高収率かつ高選択率で製造することが出来る。ま

た、全体の製造プロセスに要する建設費が安いという利点を有するため、本発明の工業的価値は顕著である。

フロントページの続き

(72)発明者 高原 潤

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 離波 美明

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内